

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/92157 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01F 11/46**, **A61K 7/48** (74) **Anwalt: LAUER, Dieter**; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06031 (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Mai 2001 (26.05.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 26 791.2 31. Mai 2000 (31.05.2000) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SOLVAY BARIUM STRONTIUM GMBH** [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): HARDINGHAUS, Ferdinand** [DE/DE]; Am Höms 96b, 53557 Bad Honningen (DE). **KEINERT, Tanja** [DE/DE]; Im Vogelsang 7, 53562 Sankt Katharinen (DE). **PARK, Jai-Won** [DE/DE]; Breslauer Str. 19, 37085 Göttingen (DE). **KÖHLER, Karl** [DE/DE]; Bergfeldstr. 26, 31199 Diekholzen (DE). **GABEL, Hans** [DE/DE]; Hödenbuschweg 7, 53547 Kasbach-Ohlenberg (DE). **GLAS, Jörg** [DE/DE]; Gaulental 28, 56598 Rheinbrohl (DE).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** MICRONISED BARIUM SULPHATE

(54) **Bezeichnung:** MIKRONISIERTES BARIUMSULFAT

(57) **Abstract:** The invention relates to a micronised barium sulphate and to a method for the production and use thereof. The produced micronised BaSO₄ is suitable in particular as an additive for adhesives, colorants, rubber articles and cosmetic products.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird ein mikronisiertes Bariumsulfat sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung. Das hergestellte mikronisierte BaSO₄ eignet sich insbesondere als Zusatzmittel für Klebstoffe, Farben, Kautschukartikel und als Zusatz für Kosmetika.



WO 01/92157 A1

Mikronisiertes Bariumsulfat

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein partikelförmiges Bariumsulfat, seine Herstellung und seine Verwendung.

Bariumsulfat kann als Pigment beispielsweise in der Papierherstellung eingesetzt werden. Andere Anwendungszwecke, wie als Zusatz für Kosmetika wie Hautcremes und Sonnenschutzcremes, als Zusatzmittel (Filler) in Farben, Klebstoffen oder Kautschukartikeln setzt jedoch extreme Feinteiligkeit des Ba-SO₄ voraus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein effektives Verfahren zur Herstellung eines feinteiligen, partikelförmigen mikronisierten Bariumsulfats anzugeben, welches sich als Zusatz für Kosmetika oder als Filler für Farben, Klebstoffe oder Kautschukartikel einsetzen läßt. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren und das dabei erhaltliche Produkt gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von partikelförmigem Bariumsulfat sieht vor, daß man eine Bariumsalz-Lösung mit einer Sulfatsalzlösung in einem kontinuierlich arbeitenden Mischreaktor vereinigt, in welchem Scher-, Schub- und Reibungskräfte von ineinandergreifenden Werkzeugen mit hoher Relativgeschwindigkeit nach dem Rotor-Stator-Prinzip auf die gebildete Reaktionsmischung einwirken, und man aus dem Reaktionsgemisch nach Passieren des Reaktors das gebildete Bariumsulfat abtrennt und trocknet, mit der Maßgabe, daß die Konzentration an Bariumsalz bzw. Sulfat mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 90 % der maximal möglichen Kon-

zentration entspricht. Die Scher-, Schub- und Reibungskräfte im Reaktor bewirken, daß das Bariumsulfat in äußerst fein verteilter Form gebildet wird. Im Prinzip kann man beliebige wäßrige, entsprechend hochkonzentrierte Bariumsalzlösungen einsetzen. Im Rahmen dieser Erfindung wird auch Bariumhydroxid als Salz verstanden, das eingesetzt werden kann. Technisch am zweckmäßigsten ist BaCl_2 -Lösung. Vorteilhaft entspricht die Konzentration an Ba-Salz in der Lösung mindestens 95 % der maximal möglichen Konzentration. Bei BaCl_2 sind dies bei 60 °C etwa mindestens 0,9 Mol/l.

Der Begriff "Sulfatlösung" umfaßt Lösungen von beliebigen wäßrigen Sulfatsalzen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird auch Schwefelsäure als "Sulfatlösung" angesehen. Die Konzentration liegt bevorzugt bei mindestens 95 % der maximal möglichen Konzentration bis hin zur Sättigungsgrenze. Bevorzugt setzt man wäßrige Alkalisulfat-Lösung ein. Alkali steht bevorzugt für Natrium. Die Konzentration an Na_2SO_4 liegt vorzugsweise (bei 40 °C) bei oder oberhalb von 0,5 Mol/l bis hin zur Sättigungskonzentration.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mikronisiertes Bariumsulfat erhalten, bei welchem mindestens 90 % der Partikel einen Primärkorn-Durchmesser kleiner als 0,1 μm aufweisen, vorzugsweise mindestens 95 %, insbesondere mindestens 99 %, ganz besonders 100 %.

Sehr gut geeignet sind Vorrichtungen, in denen der Rotor mit hoher Drehzahl rotiert. Die Rotordrehzahl beträgt vorzugsweise 2.000 bis 8.000 Umdrehungen/sec. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung in der Misch- und Homogenisiereinrichtung liegt vorzugsweise im Millisekundenbereich.

Die Korngröße wurde über mikroskopische Aufnahmen beurteilt.

Vor dem Trocknen, das zweckmäßig im Bereich von 100 bis 120 °C durchgeführt wird, kann man das nach dem Passieren des Reaktors abgetrennte BaSO₄ ein- oder mehrmals mit Wasser waschen. Bei Verwendung von Bariumhydroxid/Schwefelsäure ist der Vorteil, daß kein Fremdsalz (z. B. NaCl) entsteht.

Die Fällung von Bariumsulfat wird zweckmäßig bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100°, vorzugsweise von 20 °C bis 50 °C durchgeführt.

Je nach Anwendungszweck kann ein leichter Sulfatüberschuß (bis 5 %) vorteilhaft sein.

Gemäß einer Ausführungsform wird kein Mittel zugegeben, das die Kristallisation oder die Oberflächeneigenschaften beeinflusst.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das partikelförmige Bariumsulfat, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist, bei welchem mindestens 90 % der Primärkorn-Partikel einen Durchmesser im Bereich von kleiner als 0,1 µm aufweisen, und welches frei von Fällhilfsmitteln ist.

Das erfindungsgemäß derart erhältliche BaSO₄ kann für all jene Zwecke eingesetzt werden, für die man BaSO₄ im allgemeinen verwendet. Besonders gut ist es als Zusatz für Kosmetika (es wirkt auch reflektierend, streuend und lichtbrechend). Hierfür wird es in entsprechenden Formulierungen, beispielsweise als Creme eingesetzt. Die dabei erhaltenen Formulierungen, die z. B. als Sonnenschutzmittel verwendet werden, sind gegenüber Formulierungen mit TiO₂ als Pigment (UV-Lichtschutzstoff) überlegen, da nach dem Einziehen auf der Haut keinerlei sichtbare Rückstände verbleiben. Gewünschtenfalls kann man ein Sonnenschutzmittel einarbeiten; dadurch kann je nach seiner Menge der Lichtschutzfaktor individuell eingestellt werden, und die Creme bzw. Formulierung ist als Sonnenschutzmittel verwendbar.

Das erfindungsgemäß erhältliche BaSO_4 zeichnet sich auch durch eine deutliche Verbesserung des Hautgefühls aus.

Gemäß einer anderen Ausführungsform wird ein Netz- oder Dispergiermittel zugesetzt. Dies kann während der Ausfällung, nach der Ausfällung oder während und nach der Ausfällung erfolgen. Das Netz- bzw. Dispergiermittel soll dazu führen, daß sich kleine Kristalle bilden, die möglichst wenig agglomerieren. Die Netz- bzw. Dispergiermittel beeinflussen auch die Oberflächeneigenschaften des Bariumsulfats, es handelt sich nämlich um ein gecoatetes Produkt. Einsetzbar sind Dispergiermittel oder Netzmittel für wässrige und nichtwässrige Systeme. Man wählt das Dispergiermittel so aus, daß es im Hinblick auf den Anwendungszweck kompatibel ist. Hydrophile Dispergiermittel setzt man vorteilhaft ein, wenn diese Eigenschaft wünschenswert ist, sofern die Basismaterialien des Klebstoffes, der Farbe oder der Kosmetik ebenfalls hydrophil sind. Andernfalls wählt man entsprechend hydrophobe Dispergiermittel aus. Durch die erfindungsgemäß gecoateten Partikel mit einstellbaren Oberflächeneigenschaften ist somit eine maßgeschneiderte Anpassung an die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften möglich.

Gut brauchbare Dispergiermittel sind (kürzerkettige) Polyacrylate, üblicherweise in Form des Natriumsalzes; Polyäther wie Polyglykoläther; Äthersulfonate wie Lauryläthersulfonat in Form des Natriumsalzes; Ester der Phthalsäure und ihrer Derivate; Ester des Polyglycerins; Amine wie Triäthanolamin; und Ester von Fettsäuren wie Stearinsäureester brauchbar.

Die Menge an Dispergiermittel ist flexibel. Ein sehr feinteiliges Produkt mit sehr hoher Oberfläche wird bei einem Gehalt von bis zu 3 Gew.-% des Dispergiermittels, bezogen auf das Gesamtgewicht des trockenen Produktes erzielt. Bariumsulfat mit einem Gehalt von 3 Gew.-% Natriumpolyacrylat hatte

beispielsweise eine Oberfläche von $48 \text{ m}^2/\text{g}$; der durchschnittliche Partikeldurchmesser, bestimmt über Röntgenweitwinkel-diffraktometrie nach modifizierter Warren-Averbach-Analyse betrug 30 nm im Primärkorn. Ohne Zusatz von Dispergiermittel wurden Oberflächen von $20 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt. Vorteilhaft beträgt der Gehalt im fertigen Produkt 1 bis 3 Gew.-% (Trockenmasse).

Ein unter Verwendung eines Netz- oder Dispergiermittels erhaltenes Bariumsulfat ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Sofern man das Dispergiermittel oder Netzmittel nach der Fällung zusetzt, empfiehlt es sich, es um den frisch gefällten Bariumsulfat-"Teig" einzukneten, beispielsweise durch entsprechende Knetapparaturen oder Extruder mit Mischstrecke oder ähnliches.

Das gleiche gilt auch, wenn während und nach dem Fällen Dispergiermittel eingearbeitet werden soll.

Das auf diese Weise erhaltene, zu Teilchen einer Partikelgröße unterhalb von 100 , vorzugsweise unterhalb von 50 nm redispergierbare gecoatete Bariumsulfat eignet sich besonders gut als Zusatzstoff (Filler) für Klebstoffe (beispielsweise Reaktiv-, Schmelz- und Dispersionsklebstoffe), für Kautschukartikel, für Farben (beispielsweise Decklacke, Basislacke oder Primer) sowie für Kosmetik (beispielsweise zwecks UV-Absorption, oder für Skincare- oder Lipcare-Produkte).

Das gecoatete Bariumsulfat ist inert, transparent und vermittelt der Anwendungsmatrix vorteilhafte reologische Eigenschaften. Es ist in Lösemitteln bzw. den Basismaterialien für Klebstoffe, Farben, Kosmetik- oder Kautschukartikel redispergierbar. Durch Auswahl des geeigneten Dispergiermittels ist es auch mit den verwendeten Materialien kompatibel. Die maßgeschneiderte Coating-Anpassung ist somit gut möglich.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel 1:

Herstellung von submicron-BaSO₄ ohne Dispergiermittel

Verwendet wurde ein Mischreaktor mit einem Rotor, der eine Drehzahl von 6.650 U/min aufwies; der Rotor übte entsprechende Scher-, Schub- und Reibungskräfte auf das Gemisch der Reaktanten aus.

Natriumsulfatlösung (40 °C, 0,96 Mol/l, 400 l/h) und Bariumchloridlösung (15 °C, 0,96 Mol/l, ca. 400 l/h) wurde jeweils mit einer Dosierpumpe in den Mischreaktor gefahren. Die aus dem Mischreaktor austretende Suspension wurde abfiltriert, mit entmin. Wasser gewaschen und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet und desagglomeriert. Fast 100 % der Teilchen wiesen einen Primärkorn-Durchmesser <0,1 µm auf.

Beispiel 2:

Herstellung einer Tagescreme mit 5 Gew.-% zugesetztem BaSO₄

2.1. Herstellung des Basis-Materials der Tagescreme
(Öl/Wasser-Typ)

| | | |
|----|--------------------------|-------|
| a) | Lanette N ^R | 3,0 % |
| | Stearin | 9,0 % |
| | Vitamin F-Äthylester | 3,0 % |
| | Karottenöl | 3,0 % |
| | Arnicaöl | 3,0 % |
| | Konservierungsmittel | 0,5 % |
| | (Phenonip ^R) | |

| | | |
|----|-------------------------|--------|
| b) | H ₂ O, dest. | 74,5 % |
| | Miglyol ^R | 4,0 % |
| | Triäthanolamin | 0,5 % |

Teil a) schmelzen und auf ca. 80 °C erhitzen.

Teil b) auf ca. 80 °C erhitzen und unter Rühren zu Teil a) geben. Weitererrühren mit Dissolver (Schnellrührer), bis die Emulsion auf ca. 40 °C abgekühlt ist (ca. 1 h, 15 min.). Die Tagescreme ist cremig und zieht ohne Rückstände in die Haut ein.

2.2. Zusatz des BaSO₄

Nachdem die unter 2.1. b) genannten, erhitzten Bestandteile zu den unter 2.1. a) genannten Bestandteilen zugegeben waren, wurde gemäß Beispiel 1 hergestelltes Blanc fixe (BaSO₄) unter Rühren zugefügt. Die zugesetzte Menge betrug 5 Gew.-% BaSO₄, bezogen auf das als 100 Gew.-% gesetzte Basis-Material aus Beispiel 1.

Auch diese, BaSO₄ enthaltende Creme war cremig und zog ohne Rückstände in die Haut ein. Es war auch keine Agglomerat-Bildung festzustellen.

Durch Zusatz einer genau berechneten Menge eines Sonnenschutzmittels kann der Lichtschutzfaktor individuell eingestellt werden. Die Creme ist dann auch als Sonnenschutzmittel verwendbar.

Beispiel 3, Herstellung von gecoatetem BaSO₄

Beispiel 1 wurde wiederholt. Der Na₂SO₄-Lösung wurde jedoch Natriumpolyacrylat (Produkt Dispex N40, Ciba) zugesetzt. Die Menge wurde so bemessen, daß im fertigen getrockneten Produkt 3 Gew.-% des Dispergiermittels enthalten waren.

Das erhaltene, gecoatete Bariumsulfat besaß eine spezifische Oberfläche von 48 m²/g (BET-Methode) und einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 30 nm (Röntgenweitwinkel-diffraktometrie, modifizierte Warren-Averbach-Methode) im Primärkorn (Messung ohne Redispergierung).

Dieses Produkt ist als Zusatzmittel für Farben, Kautschukartikel und Klebstoffe besonders gut geeignet, weil das Dispergiermittel als Bindungsvermittler wirkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von partikelförmigem Bariumsulfat, wobei man eine Bariumsalz-Lösung mit einer Sulfat-salz-Lösung unter Bildung eines Reaktionsgemisches in einem kontinuierlich arbeitenden Mischreaktor vereinigt, in welchem Scher-, Schub- und Reibungskräfte von ineinandergreifenden Werkzeugen mit hoher Relativgeschwindigkeit auf die gebildete Reaktionsmischung einwirken, und man nach Passieren des Reaktors aus dem Reaktionsgemisch gebildetes Bariumsulfat abtrennt und trocknet, mit der Maßgabe, daß die Konzentration an Bariumsalz bzw. Sulfat mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 90 % der maximal möglichen Konzentration entspricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das abgetrennte Bariumsulfat vor dem Trocknen ein- oder mehrmals mit Wasser wäscht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung von Bariumsulfat bei einer Temperatur im Bereich von 0 °C bis 100 °C, vorzugsweise 20 °C bis 50 °C durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umdrehungszahl des Rotors 2.000 bis 8.000 U/min beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Mischreaktor im Millisekundenbereich liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Lösungen einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von BaCl_2 verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an BaCl_2 mindestens 0,9 Mol/l beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sulfatlösung eine Alkalisulfatlösung, vorzugsweise Natriumsulfatlösung, einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumsulfatlösung eine Konzentration an Na_2SO_4 von mindestens 0,9 Mol/l aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man während und/oder nach der Fällung ein Netzmittel oder ein Dispergiermittel einsetzt.

12. Partikelförmiges, fällhilfsmittelfreies BaSO_4 , wobei mindestens 95 %, vorzugsweise mindestens 99 %, insbesondere 100 % der Partikel einen Primärkorn-Durchmesser $\leq 0,1 \mu\text{m}$ aufweisen, erhalten nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 10.

13. Partikelförmiges gecoatetes BaSO_4 , wobei mindestens 95 %, vorzugsweise mindestens 99 %, insbesondere 100 % der Partikel einen Primärkorn-Durchmesser $\leq 0,1 \mu\text{m}$ aufweisen, nach dem Verfahren des Anspruches 11.

14. Verwendung des Bariumsulfats, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11, als Zusatz für Kosmetika, Klebstoffe, Farben oder Kautschukartikel.

15. Hautsalbe, Klebstoff, Farbe oder Kautschukartikel hergestellt unter Verwendung des gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 erhältlichen Bariumsulfats.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No

PCT/EP 01/06031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01F11/46 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198241 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1982-87221E XP002177302 & JP 57 145031 A (ONAHAMA SAKAI KAGAKU KK) , 7 September 1982 (1982-09-07) abstract</p> | 1, 3, 4, 6, 12 |
| X | <p>GB 2 134 094 A (ONAHAMA SAKAI KAGAKU KK) 8 August 1984 (1984-08-08) examples 1-4</p> | 1-3, 6, 12-15 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2001

Date of mailing of the international search report

25/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Raming, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No

PCT/EP 01/06031

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | O'HERN, H. A. ET AL: "Effect of mixing conditions in barium sulfate precipitation" IND. ENG. CHEM., FUNDAMENTALS (1963), 2(4), 267-72, XP002177300 page 268, left-hand column, paragraph 3 -page 269, left-hand column, paragraph 2 ---- | 1,5,6,12 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199121 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1991-153055 XP002177303 -& JP 03 088715 A (SAKAI CHEMICAL IND KK), 15 April 1991 (1991-04-15) abstract ---- | 1,6 |
| X | DE 37 03 377 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 18 August 1988 (1988-08-18) | 12,14,15 |
| A | column 1, line 46 -column 2, line 16; examples 1-3 ---- | 1-10 |
| X | EP 0 687 651 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO) 20 December 1995 (1995-12-20) page 4, line 56 -page 5, line 2; example 1 ---- | 14,15 |
| A | KIM WOO-SIK ET AL: "Effect of PVA and gelatin additives on barium sulfate precipitation in an MSMPR reactor" CHEM ENG COMMUN;CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS 1993, vol. 120, 1993, pages 119-137, XP002177301 page 120, paragraph 3 -page 122, paragraph 1 ----- | 11,13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06031

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| JP 57145031 | A | 07-09-1982 | JP 1377525 C | 08-05-1987 |
| | | | JP 61044807 B | 04-10-1986 |
| GB 2134094 | A | 08-08-1984 | JP 1493623 C | 20-04-1989 |
| | | | JP 59122553 A | 16-07-1984 |
| | | | JP 62025707 B | 04-06-1987 |
| | | | JP 1493624 C | 20-04-1989 |
| | | | JP 59122554 A | 16-07-1984 |
| | | | JP 62025708 B | 04-06-1987 |
| | | | JP 1355530 C | 24-12-1986 |
| | | | JP 59122528 A | 16-07-1984 |
| | | | JP 61021972 B | 29-05-1986 |
| | | | DE 3347191 A | 28-06-1984 |
| | | | DE 3348108 C | 27-10-1988 |
| | | | GB 2174999 A, B | 19-11-1986 |
| | | | US 4505755 A | 19-03-1985 |
| | | | US 4551497 A | 05-11-1985 |
| JP 3088715 | A | 15-04-1991 | JP 1984146 C | 25-10-1995 |
| | | | JP 7005304 B | 25-01-1995 |
| DE 3703377 | A | 18-08-1988 | NONE | |
| EP 0687651 | A | 20-12-1995 | JP 3067585 B | 17-07-2000 |
| | | | JP 8059232 A | 05-03-1996 |
| | | | DE 69519253 D | 07-12-2000 |
| | | | DE 69519253 T | 29-03-2001 |
| | | | US 5580377 A | 03-12-1996 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06031

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01F11/46 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 198241 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1982-87221E XP002177302 & JP 57 145031 A (ONAHAMA SAKAI KAGAKU KK) , 7. September 1982 (1982-09-07) Zusammenfassung ----- | 1, 3, 4, 6, 12 |
| X | GB 2 134 094 A (ONAHAMA SAKAI KAGAKU KK) 8. August 1984 (1984-08-08) Beispiele 1-4 ----- -/- | 1-3, 6, 12-15 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Raming, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X | O'HERN, H. A. ET AL: "Effect of mixing conditions in barium sulfate precipitation" IND. ENG. CHEM., FUNDAMENTALS (1963), 2(4), 267-72, XP002177300 Seite 268, linke Spalte, Absatz 3 -Seite 269, linke Spalte, Absatz 2 ---- | 1,5,6,12 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199121 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1991-153055 XP002177303 -& JP 03 088715 A (SAKAI CHEMICAL IND KK), 15. April 1991 (1991-04-15) Zusammenfassung ---- | 1,6 |
| X | DE 37 03 377 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 18. August 1988 (1988-08-18) ----- | 12,14,15 |
| A | Spalte 1, Zeile 46 -Spalte 2, Zeile 16; Beispiele 1-3 ---- | 1-10 |
| X | EP 0 687 651 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO) 20. Dezember 1995 (1995-12-20) Seite 4, Zeile 56 -Seite 5, Zeile 2; Beispiel 1 ---- | 14,15 |
| A | KIM WOO-SIK ET AL: "Effect of PVA and gelatin additives on barium sulfate precipitation in an MSMPR reactor" CHEM ENG COMMUN;CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS 1993, Bd. 120, 1993, Seiten 119-137, XP002177301 Seite 120, Absatz 3 -Seite 122, Absatz 1 ----- | 11,13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen

in, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06031

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| JP 57145031 A | 07-09-1982 | JP 1377525 C JP 61044807 B | 08-05-1987 04-10-1986 |
| GB 2134094 A | 08-08-1984 | JP 1493623 C JP 59122553 A JP 62025707 B JP 1493624 C JP 59122554 A JP 62025708 B JP 1355530 C JP 59122528 A JP 61021972 B DE 3347191 A DE 3348108 C GB 2174999 A, B US 4505755 A US 4551497 A | 20-04-1989 16-07-1984 04-06-1987 20-04-1989 16-07-1984 04-06-1987 24-12-1986 16-07-1984 29-05-1986 28-06-1984 27-10-1988 19-11-1986 19-03-1985 05-11-1985 |
| JP 3088715 A | 15-04-1991 | JP 1984146 C JP 7005304 B | 25-10-1995 25-01-1995 |
| DE 3703377 A | 18-08-1988 | KEINE | |
| EP 0687651 A | 20-12-1995 | JP 3067585 B JP 8059232 A DE 69519253 D DE 69519253 T US 5580377 A | 17-07-2000 05-03-1996 07-12-2000 29-03-2001 03-12-1996 |